

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520080150172

UDC _____

厦门大学

博士学位论文

燃料小分子在实用型纳米催化剂表面的催化反应及其 电化学原位红外光谱研究

Reactions of Small Molecular Fuels on Applicable Nano Catalysts Surface and *in-situ* Electrochemical Infrared Spectroscopic Investigations

陈德俊

指导教师姓名: 孙世刚 教授 (厦门大学)

YuYe J. Tong 教授 (乔治城大学)

周志有 副教授 (厦门大学)

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩时间: 2012 年 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 月

**REACTIONS OF SMALL MOLECULAR FUELS ON
APPLICABLE NANO CATALYSTS SURFACE AND *IN-SITU* ELECTROCHEMICAL INFRARED
SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS**

A Dissertation submitted to the Faculty of
Graduate School of Xiamen University
in partial fulfillment of the requirements
for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry

By

De-Jun Chen, B.S.

under the supervision of

Prof. Shi-Gang Sun, Ph.D

Associate Prof. Zhi-You Zhou, Ph.D

At

Department of Chemistry, Xiamen University, China

And

Prof. YuYe J. Tong, Ph.D

At

Department of Chemistry, Georgetown University, USA

Xiamen, China

June 2012

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

本论文由中国国家自然科学基金(批准号: 20833005, 20828005, 20933004, 20921120405, 20873113, 21021002) , 中国科技部(2007DFA40890), 福建省科技部(2008I0025, 2008F3099), 中国高等教育基金(200803841035), 以及美国自然科学基金(CHE-0923910) 和美国能源部(DE-FG02-07ER15895)的资助。本论文的工作分别在中国厦门大学和美国乔治城大学各进行了为期两年的研究完成, 为两校联合培养博士研究生项目, 论文作者感谢中国国家留学基金委“国家建设高水平大学公派研究生项目(2009631048)”奖学金的资助。

The research in this thesis was supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20833005, 20828005, 20933004, 20921120405, 20873113, 21021002), National Natural Science Foundation of USA (CHE-0923910), Department of Energy of USA (DE-FG02-07ER15895), Ministry of Science and Technology of China (2007DFA40890), Research Fund for New Teachers of the Doctoral Program of Higher Education of China (200803841035), and Fujian Provincial Department of Science and Technology (2008I0025 and 2008F3099). The author gracefully thanks the fellowship from Chinese Scholar Council (2009631048) for the 2-year joint Ph. D program between Xiamen University and Georgetown University.

目 录

目录.....	i
中文摘要.....	ix
英文摘要.....	xiii
第一章 绪论.....	1
1.1 从模型电催化研究发展到纳米材料的应用.....	3
1.1.1 单晶表面的燃料小分子电化学反应	3
1.1.2 单晶表面修饰对反应的影响	8
1.1.3 形貌可控的纳米粒子表面反应	11
1.1.4 纳米材料的应用	13
1.2 分子水平上的燃料小分子电化学反应机理研究.....	14
1.2.1 一氧化碳氧化反应	17
1.2.2 Au 表面的氧还原反应.....	18
1.2.3 甲醇氧化反应	20
1.2.4 甲酸氧化反应	23
1.3 本论文的研究目的.....	25
第二章 实验方法与仪器	44
2.1 试剂与材料.....	44
2.2 电化学.....	45
2.3 原位外反射型电化学红外光谱 (IRAS) 技术.....	46
2.3.1 PtPb/C 纳米催化剂的制备.....	47
2.3.2 PtPb/C 红外电极的准备	48
2.4 原位全反射型电化学红外光谱 (ATR-SEIRAS) 技术	48
2.4.1 Au 膜工作电极的制备.....	49
2.4.2 Au 膜工作电极的表征.....	50
2.4.3 Au 膜负载纳米催化剂电极的制备.....	54

2.5 物理表征方法.....	54
第三章 Au 膜电极表面 CO 电氧化反应的 ATR-SEIRAS 红外光谱研究	60
3.1 简介	60
3.2 Au 表面吸附态 CO 的观测与归属	61
3.3 电位阶跃 ATR-SEIRAS 表征	68
3.4 小结	73
第四章 Au 膜电极表面氧还原反应机理及其阴离子效应的 ATR-SEIRAS 红 外光谱研究	78
4.1 简介	78
4.2 Au 膜电极表面的氧还原电化学	79
4.3 在电流扩散区的氧直接还原至 H_2O_2	81
4.3.1 相关峰的归属	82
4.3.2 耦合电子-质子转移反应机理	83
4.4 电位阶跃 ATR-SEIRAS 表征	85
4.4.1 与 H_2O_2 氧化反应的比较	86
4.4.2 DFT 计算结果	89
4.5 Au 膜电极表面动力学控制区的氧还原	90
4.6 阴离子效应	92
4.6.1 Au 表面吸附过氧化物的观测	92
4.6.2 强吸附阴离子的影响, HSO_4^-	94
4.6.3 非吸附性阴离子的影响, $CF_3SO_3^-$	97
4.6.4 氢氧根离子的影响, NaOH	98
4.6.5 阴离子效应的对比	99
4.7 小结	101
第五章 PtRu/C 活性表面表征以及甲醇电氧化机理的红外光谱研究	107
5.1 简介	107
5.2 甲醇解离的线式 CO ($M-CO_L$) 探针分子的作用	108
5.3 甲醇氧化的活性位点	118

5.4 甲醇在活性表面的氧化机理.....	125
5.5 小结.....	128
第六章 红外光谱对 COR/MOR 反应中活性位点以及活性吸附水的表征 ..	132
6.1 简介.....	132
6.2 电化学表征.....	133
6.3 吸附态 CO 的电位阶跃 ATR-SEIRAS 光谱研究.....	135
6.4 甲醇氧化的电位阶跃 ATR-SEIRAS 光谱研究.....	142
6.5 COR 与 MOR 中活性表面吸附水的确认	146
6.6 小结.....	153
第七章 Pd 纳米粒子对甲酸电氧化机理的 ATR-SEIRAS 红外光谱研究	160
7.1 简介.....	160
7.2 Pd 纳米粒子的特殊电化学性质	161
7.3 开路电位下 CO _{ads} 的生成	162
7.4 吸附相物种与溶液相物种的分别观测.....	165
7.5 反应物 HCOOH*与产物 CO ₂ 的观测	168
7.6 HCOOH 在 Pd 纳米粒子表面的氧化机理.....	171
7.7 小结.....	176
第八章 PtPb/C 纳米催化剂的合成及对 HCOOH 电氧化的催化性能研究 .	184
8.1 简介.....	184
8.2 PtPb/C 催化剂的合成与表征	185
8.2.1 PtPd/C 的合成.....	185
8.2.2 PtPd/C 的表征.....	185
8.3 PtPb/C 对 HCOOH 电氧化的高催化活性	189
8.4 PtPb/C 对 FAOR 的催化机理解释	191
8.5 小结.....	193
本论文主要结论.....	198
发表的论文.....	202
i 期刊论文.....	202

ii 会议论文.....	204
致谢.....	206

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Table of Contents in Chinese	i
Table of Contents in English.....	v
Abstract in Chinese.....	ix
Abstract in English.....	xiii
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 From Model Electro-Catalysis to Application of Nano-Materials.....	3
1.1.1 Fuel Cell Reactions on Single Crystal Surfaces	3
1.1.2 Modification of Single Crystal Surfaces for Fuel Cell Reactions	8
1.1.3 Shape Controlled Nanoparticles for Fuel Cell Reactions	11
1.1.4 Application of Small Nanoparticles for Fuel Cell Reactions	13
1.2 Mechanisms of Fuel Cell Reactions in Molecular Level.....	14
1.2.1 Carbon Monoxide Oxidation Reaction.....	17
1.2.2 Oxygen Reduction Reaction on Au to Produce H ₂ O ₂	18
1.2.3 Methanol Oxidation Reaction.....	20
1.2.4 Formic Acid Oxidation Reaction.....	23
1.3 Scope and Objectives of This Thesis.....	25
References:.....	27
Chapter 2 Experimental Methods and Instruments.....	44
2.1 Reagents and Materials	44
2.2 Electrochemistry.....	45
2.3 <i>In Situ</i> Electrochemical Thin Film MS-FTIRS	46
2.3.1 Synthesis of PtPb/C Catalyst	47
2.3.2 Preparation of PtPb/C NPs on GC for IR	48
2.4 <i>In Situ</i> Electrochemical ATR-SEIRAS.....	48
2.4.1 Electroless Deposition of Au Film Working Electrode.....	49
2.4.2 Characterization of Au Film Working Electrode	50
2.4.3 Preparation of Small NPs Supported on Au Film.....	54
2.5 Physical Characterizations	54
References	55

Chapter 3	CO Electro-oxidation Reaction on Au Film Electrode Investigated by ATR-SEIRAS	60
3.1	Introduction	60
3.2	CO Adsorption on Au in Presence of Dissolved CO and Their Assignments..	61
3.3	Potential Dependence of ATR-SEIRAS for CO _{sol} Oxidation	68
3.4	Summary	73
	References:	73
Chapter 4	Unraveling the Oxygen-Reduction-Reaction Mechanism and Anion Effect on Au in Acid by <i>In-Situ</i> ATR-SEIRAS Investigation	78
4.1	Introduction	78
4.2	Electrochemistry of ORR on Au Film	79
4.3	Oxygen Direct Reduction in Diffusion Region	81
4.3.1	Assignments for Corresponding Bands	82
4.3.2	The Mechanism of H ₂ O ₂ Production on Au	83
4.4	Potential Dependence of ATR-SEIRAS for ORR	85
4.4.1	Further Comparison to H ₂ O ₂ Oxidation on Au	86
4.4.2	Confirmation of DFT Calculations	89
4.5	ORR on Au in Kinetic Control Region	90
4.6	Adsorbed Anion Effect during ORR on Au.....	92
4.6.1	Observation of Au Oxide.....	92
4.6.2	The Effect of Strong Adsorbed Anion, HSO ₄ ⁻	94
4.6.3	Comparison of Non-adsorbed Anion, CF ₃ SO ₃ ⁻	97
4.6.4	Comparison of ORR in Alkaline solution, NaOH.....	98
4.6.5	General Discussion about Anion Effect	99
4.7	Summary	101
	References:	101
Chapter 5	Observation of the Enhanced Active Pathway for Methanol Electro-oxidation on Active Sites of PtRu/C by Infrared Spectroscopy	107
5.1	Introduction	107
5.2	M-CO _L as Probe to Detect Surface Sites of PtRu NPs.....	108
5.3	Active Sites for MOR	118

5.4 Mechanism of MOR on Active Surface.....	125
5.5 Summary	128
References:	128
Chapter 6 Identification of the Most Active Sites and Surface Water Species by <i>In Situ</i> IR Spectroscopy	132
6.1 Introduction	132
6.2 Electrochemical Characterization	133
6.3 <i>In Situ</i> SEIRAS of Step-Stripping Oxidation of Pre-Adsorbed CO	135
6.4 The Methanol Oxidation Reaction.....	142
6.5 Identification of the Active Surface Water Species.....	146
6.6 Summary	153
References	154
Chapter 7 Details of Species in Electrochemical Interface during Formic Acid Oxidation on Pd Nanoparticles Investigated by ATR-SEIRAS	160
7.1 Introduction	160
7.2 Electrochemistry of FAOR on Pd NPs	161
7.3 OCP Change and CO _{ads} Generation.....	162
7.4 Identification of Adsorbed Species and Solution Species	165
7.5 The Observations of Reactant and Product of FAOR:.....	168
7.6 The Mechanism of FAOR on Pd NPs	171
7.7 Summary	176
References:	177
Chapter 8 A Non-Intermetallic PtPb/C Catalyst with High Activity and Stability for Electrooxidation of Formic Acid and Its IR Investigation	184
8.1 Introduction	184
8.2 Preparation of PtPb/C Catalyst	185
8.2.1 Synthesis of Carbon-Supported Non-Intermetallic PtPd NPs	185
8.2.2 Characterizations of Carbon-Supported Non-Intermetallic PtPd NPs....	185
8.3 Marked Activity for Electro-Oxidation of Formic acid.....	189
8.4 Mechanism of Electro-Oxidation of Formic Acid on PtPb/C	191
8.5 Summary	193

References	194
Conclusions	198
List of Publications.....	202
i Relevant Papers	202
ii Conference Papers	204
Acknowledgements.....	206

摘 要

燃料电池是一种将持续供给的燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能的化学发电装置, 是利用氢能最好的方式, 也是当今科技界最热门的课题之一。氢气(H_2), 甲醇(CH_3OH), 甲酸($HCOOH$)被认为是现今最有应用前景的燃料小分子, 他们在阳极被氧化, 空气中的氧气(O_2)则可源源不断地在阴极为其氧化提供氧化剂, 从而在电池外回路提供电能。由于纳米技术的不断发展, 有效地降低了负载型高效贵金属纳米催化剂的用量; 但现阶段, 阳极催化剂中毒(主要为吸附态一氧化碳(CO))与阴极氧还原低温反应活性低仍严重限制了氢氧燃料电池以及直接甲醇甲酸燃料电池的商业化过程。同时基础研究表明, 模型电催化材料对这些相关小分子(CO , CH_3OH , $HCOOH$, O_2)的反应活性很大程度上取决于其表面结构和组成, 而对实用型纳米催化剂材料在各燃料电池电极反应中的特殊催化性能以及活性中心的组成和性质的探索研究亟待深入。本论文的主要目的在于利用电化学方法(循环伏安法, 计时电流法等)以及原位的电化学红外反射光谱技术(外反射型 IRAS 和全反射型 ATR-SEIRAS)在各燃料电池反应条件下表征如下实用型纳米催化剂: Au 纳米薄膜, 商业碳载 PtRu 和 Pd 黑纳米催化剂, 以及自行制备的 $Ru@Pt$ 、 $Au@Pt/C$ 和 $PtPb/C$ 纳米催化剂, 检测活性中间体, 毒性中间体以及反应机理, 研究这些催化剂中各元素性质状态及活性中心。本论文取得的研究结果如下:

i) 一氧化碳氧化反应(COR)。氢气中痕量的 CO 即可造成氢氧燃料电池阳极 Pt 基催化剂中毒, 并且吸附态 CO 是有机小分子在催化剂表面氧化的主要毒化中间体, 其根本原因在于 CO 的强吸附能力。研究表明, Au 表面可形成活泼的弱吸附 $CO(CO_w)$, 电化学原位红外光谱被应用于检测和观察 CO_w 。本文首次发现不仅线性吸附的 CO 会产生线式 CO_w ($2107cm^{-1}$), 而且桥式吸附的 CO 也可产生相应的桥式 CO_w ($1906cm^{-1}$), 并且当溶解的 CO 被清除后, 两种 CO_w 都会转化为强吸附的线式桥式 CO , 表明 CO_w 的产生乃是由于吸附 CO 与溶解 CO 的偶极相互作用而产生的分子间振动-振动跃迁。对其电化学氧化过程的红外监测表明, CO_w 能抑制强吸

附 CO, 氧化电位低至 0V(Ag/AgCl), 并且 Stark 效应表明其与强吸附 CO 有很强的相互作用, 且可相互转化。本研究可为研制抗 CO 毒化的纳米催化剂提供指导。

ii) 氧还原反应(ORR)。Au 能够使 O_2 还原生成高纯过氧化氢(H_2O_2)以及很大程度上提高 Pt 催化剂对 ORR 的稳定性。我们利用电化学原位红外光谱对 Au 纳米薄膜在酸性溶液中的 ORR 进行研究。当 ORR 达到扩散电流时, 连续的两次耦合的质子电子转移直接生成 H_2O_2 (1360cm^{-1})被观测到, 更为有趣的是, 水合质子(H_3O^+ , 1735cm^{-1})与三重位吸附的高氯酸根($3-\text{ClO}_4^-$, 1220cm^{-1})与 H_2O_2 的变化完全一致, 证明 H_3O^+ 是 ORR 的质子源而且 $3-\text{ClO}_4^-$ 有稳定其反应与平衡表面电荷的作用。在酸中 ORR 的动力学控制区, HO_2^- 以及 HO_2 的面内弯曲振动 $\delta(\text{HOO})$ 被红外光谱首次检测到分别位于 1286 与 1435cm^{-1} , 证明第二次的电子步骤与质子转移步骤在此电位区间是依次进行的。与强吸附的 HSO_4^- 与非吸附的 CF_3SO_3^- 阴离子相比, $3-\text{ClO}_4^-$ 能够通过合适的吸附模式转移质子并促进 O_2 的质子化过程, 这是各种催化剂在高氯酸溶液中具有高催化活性的有效解析。本研究深入地解析了 Au 对 ORR 的催化机理, 有益于指导研制合成超纯 H_2O_2 以及燃料电池氧还原含 Au 催化剂。

iii) 甲醇氧化反应(MOR)。利用电化学表面增强红外反射光谱深入研究商业 PtRu/C(1:1)催化剂的甲醇氧化反应机理。甲醇解离的线式吸附态 $\text{CO}(\text{M}-\text{CO}_L)$ 被作为有效的探针分子来表征活性的催化剂表面, 解离的 $\text{M}-\text{CO}_L$ 在初始的高合金度催化剂表面主要吸附于 Ru 原子表面。甲醇在低电位区的氧化循环促使其反应活性提高 2~3 倍, 电化学、X 射线粉末衍射以及 $\text{M}-\text{CO}_L$ 探针表明此活化过程主要是由于该反应驱动的表面原子去合金化以及同种元素的聚合引起的。在活化的 act-PtRu 表面, $\text{M}-\text{CO}_L$ 的起始氧化电位高于 0.2V, 而另一吸附中间体—甲酸根(HCOO_{ad})—在电位低至 0V 即可被红外光谱检测到。而当表面 Ru 被彻底阳极溶出后, PtRu 纳米粒子表面只有 Pt 原子覆盖, 吸附态甲酸根则只能在电位高于 0.4V 时被检出, 充分证明低电位区($0\text{V} < E < 0.2\text{V}$)的电流主要来源于甲酸根反应途径(formate pathway)。同时, DFT 理论计算表明甲酸根桥式吸附在 PtRu 的交界位点上, 此即为甲醇氧化的活性位点, 而活化的去合金化的 PtRu 表面则更加有利于 Ru 表面含氧物种的提供而提高甲醇电氧化的转化频率。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库